

D/

# REFINING METHOD INTO STAINLESS STEEL

Publication number: JP10219330 (A)

Also published as:

Publication date: 1998-08-18

JP3769860 (B2)

Inventor(s): KIKUCHI NAOKI; TAKEUCHI HIDEJI; BESSHO NAGAYASU;  
KISHIMOTO YASUO; KITANO YOSHIHISA; NISHIKAWA  
HIROSHI; TERABATAKE TOMOMICHI +

Applicant(s): KAWASAKI STEEL CO +

Classification:

- International: C21C5/36; C21C1/02; C21C5/28; C21C1/02; C21C5/28; (IPC1-  
7); C21C1/02; C21C5/28; C21C5/36

- European:

Application number: JP19970021525 19970204

Priority number(s): JP19970021525 19970204

## Abstract of JP 10219330 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a stainless steel having good chromium yield in a low cost by using two sets of converters and the carbonaceous material having thermal collapsibility used to production of chromium-containing molten iron with the reduction of chromium ore, further concretely, anthracite. **SOLUTION:** The first step combined-blown converter is used and the chromium ore is reduced by charging dephosphorized molten iron and the chromium ore as the main raw material and anthracite crushed at high temp. as the reducing agent to produce the chromium-containing molten iron. This chromium- containing molten iron is charged into the second step converter and decarburizing treatment is executed with the oxidizing reaction by blowing the oxygen and also, sulfurizing treatment is executed to produce the stainless steel. In such a case, since chromium oxide is contained in the produced slag with oxidize-refining reaction, this slag is recycled and charged into the first step converter without reducing with expensive Fe-Si and Al, and reduced with the inexpensive anthracite to obtain the chromium-containing molten iron. Two sets of combined blown converters are used and the stainless steel excellent in chromium yield in the low cost can be produced.

Data supplied from the espacenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

平10-219330

(43) 公開日 平成10年(1998)8月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 機別記号  
C 21 C 1/02 1 1 0  
5/28  
5/36

F I  
C 2 1 C 1/02 110  
5/28 F  
5/36

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-21525

(71) 出願人 000001258

(22)出題日 平成9年(1997)2月4日

川崎製鉄株式会社  
兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番地  
号

(72)発明者 菊池直樹  
千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式  
会社技術研究所内

(72)発明者 竹内 秀次  
千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式  
会社技術研究所内

(74)代理人 爵士 小彬 佳麗 (外1名)

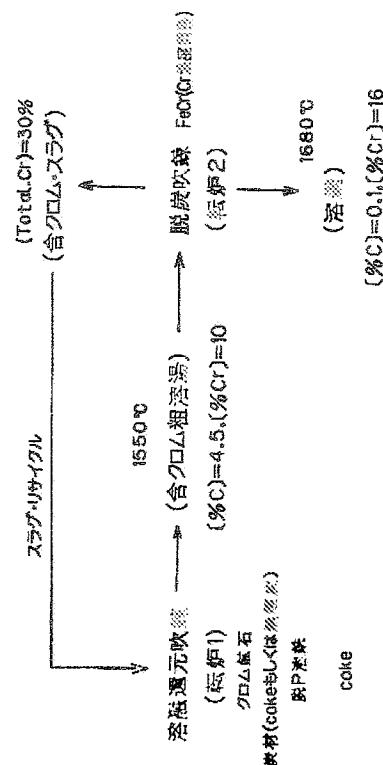
### 最終頁に統ぐ

(54) 【~~説明の名称~~】 ステンレス~~鋼~~の精練方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、クロム鉱石を溶融還元し、その溶湯を転炉で送酸脱炭する所謂「2炉方式」でステンレス鋼を製造するにあたり、「未還元精練法」を採用する転炉から溶融還元炉へリサイクルされるスラグを、効率良く還元すると共に、脱硫をも強化するステンレス鋼の精練方法を提供することを目的としている。

【解決手段】上底吹き機能を有する2基の転炉型精錬炉を用い、第1の炉でクロム酸化物を含むクロム原料を炭材により溶融還元し、得られた含クロム溶湯を第2の炉で送酸脱炭及び脱硫し、生成したスラグを第1の炉にリサイクルするステンレス鋼の精練方法において、上記炭材に、熱崩壊性を有するものを使用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 上底吹き機能を有する2基の転炉型精錬炉を用い、第1の炉でクロム酸化物を含むクロム原料を炭材により溶融還元し、得られた含クロム溶湯を第2の炉で送酸脱炭及び脱硫し、生成したスラグを第1の炉にリサイクルするステンレス鋼の精錬方法において、上記炭材に、熱崩壊性を有するものを使用することを特徴とするステンレス鋼の精錬方法。

【請求項2】 上記熱崩壊性の炭材を無煙炭とすることを特徴とする請求項1記載のステンレス鋼の精錬方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ステンレス鋼の精錬方法に関し、詳しくは、1基の精錬炉でクロム鉱石を溶銑中に直接溶融還元し、得られた溶湯を2基目の精錬炉で送酸脱炭及び脱硫し、生成したスラグを再度1基目の精錬炉にリサイクルして還元し、上記送酸脱炭でスラグ中に移行したクロムをFe-Si等の高価な還元剤を使用せずに回収すると共に、溶銑の脱硫効率や炉壁耐火物の寿命を向上させる技術である。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ステンレス鋼等の含クロム溶鋼を脱炭精錬するには、まず、電気炉で溶銑にクロムを含有したスクラップを溶解したり、脱硫処理を行ってから、その含クロム溶銑を転炉に移し、Fe-Crなどの合金鉄を投入してクロム濃度を調整しつつ、送酸により脱炭するのが一般的であった。その際、クロムは、溶鋼からスラグ中に酸化物として移行するが、送酸脱炭の終了後に投入される高価なFe-Si、A1等でのスラグ還元によって溶鋼中に再度回収する。また、スラグ還元とともに、溶鋼からの脱酸や脱硫も行われる。

【0003】 これに対して、近年、高価な電力を用いずに、転炉型精錬炉内で安価なクロム原料であるクロム鉱石、クロム・ペレット等からクロムを溶銑に直接溶融還元して、ステンレス鋼製造の母溶湯を製造する所謂「溶融還元法」が開発された。この母溶湯は、その後別の転炉内で脱炭されたり、2次精錬としての減圧処理後に脱酸されてステンレス鋼にされる。つまり、2つの機能の異なる精錬炉を使用した含Cr溶鋼の精錬方法が行われるようになった。

【0004】 さらに、最近では、上記の2次精錬後にFe-Si、A1等の高価な還元剤を使用しない、所謂「未還元精錬法」も各種含クロム鋼の精錬プロセスにおいて開発され、実用されている。しかし、この場合、まったくスラグの還元を行わないのではなく、いずれかの段階で高価なFe-Si、A1に代え、安価な炭材によるスラグ還元は実施される。

【0005】 例え、特開平2-232312号公報及び特開平7-62413号公報は、「転炉での脱炭精錬後にスラグを炉内に残留させ、次のチャージで上記溶融

還元後の溶湯と混合し、該溶湯中の炭素で残留スラグ中の酸化クロムを還元する」方法を提案している。また、特公平4-43806号公報は、「転炉段階で生成したスラグを、溶融還元炉にリサイクルして、そこで炭材により還元する」方法を開示している。

【0006】 しかしながら、前者は、転炉での送酸脱炭中の還元であるため、かえってクロムの酸化を増大させるという恐れがあった。また、後者については、炭材がスラグ還元に使用され、本来の目的であるクロム鉱石、クロム・ペレットの還元が遅くなるという問題があった。さらに、前者及び後者に共通して、溶鋼の脱硫を如何に行うかという問題がある。つまり、未還元精錬法は、脱炭精錬時のFe-Si、A1等による還元工程（脱硫工程）を省略したので、その後工程である2次精錬、あるいは前工程である電気炉や溶融還元炉において脱硫を負担する必要があった。

【0007】 そのため、特公平4-438806号公報記載の方法では、脱炭精錬後のスラグを転炉から溶融還元炉へリサイクルするにあたり、該スラグの塩基度を高めたり、溶融還元時の溶銑温度を高くするようにしている（この脱炭精錬の前工程で行う脱硫は、電気炉よりも溶融還元炉で行う方が、スラグ、メタルの混合が良く脱硫反応が促進されるため、一般に有利である）。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記特公平4-438806号公報に開示された溶融還元炉内での「スラグの高塩基度による脱硫強化方法」には、（1）クロム鉱石、クロム・ペレットを含む溶融スラグの還元性を悪化させる。

（2）塩基度調整に投入する生石灰の量が増加し、その顯熱分の熱補償が必要である。

（3）溶融還元炉内で生成するスラグが膨張し易く、また、その中に未反応の生石灰を残留するので、このスラグを後の用途、すなわち路盤材等に利用する場合、水分を吸収し易くなり、不都合である、等の問題がある。

【0009】 また、特公平4-438806号公報記載の方法は、その実施例に開示されているように、クロム・ペレットとしては所謂半還元されたペレットを溶融還元することを前提にしている。しかし、この方法でクロム鉱石を溶融還元する場合には、半還元ペレットの場合に比べて還元の負担が大きい。従って、クロム酸化物を大量に含むリサイクル・スラグを同時に還元するには、別途、高効率でクロム酸化物を還元する技術が必要であった。

【0010】 本発明は、かかる事情を鑑み、クロム鉱石を溶融還元し、その溶湯を転炉で送酸脱炭する所謂「2炉方式」でステンレス鋼を製造するにあたり、「未還元精錬法」を採用する転炉から溶融還元炉へリサイクルされるスラグを、効率良く還元すると共に、脱硫をも強化するステンレス鋼の精錬方法を提供することを目的とし

ている。

【0011】

【課題を解決するための手段】発明者は、上記目的を達成するため鋭意研究し、使用する炭材の物性に着眼して本発明を完成させた。すなわち、本発明は、上底吹き機能を有する2基の転炉型精錬炉を用い、第1の炉でクロム酸化物を含むクロム原料を炭材により溶融還元し、得られた含クロム溶湯を第2の炉で送酸脱炭及び脱硫し、生成したスラグを第1の炉にリサイクルするステンレス鋼の精錬方法において、上記炭材に、熱崩壊性を有するものを使用することを特徴とするステンレス鋼の精錬方法である。

【0012】また、本発明は、上記熱崩壊性の炭材を無煙炭とすることを特徴とするステンレス鋼の精錬方法でもある。本発明では、クロム鉱石を溶融還元し、その溶湯を転炉で送酸脱炭する所謂「2炉方式」でステンレス鋼を製造するにあたり、「未還元精錬法」を採用する転炉から溶融還元炉へリサイクルされるスラグを、熱崩壊性のある炭材で効率良く還元するようにしたので、スラグに含まれる酸化クロムからクロムが回収されると共に、脱硫も強化された。その結果、従来より安価にステンレス鋼を製造できるようになった。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、発明に至る経緯も含め、本発明の内容を説明する。第1の炉を用いてのクロム鉱石の溶融還元精錬では、まず、クロム鉱石（通常、約30重量%のCrを含有）中のMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が溶剤と反応して「CaO-SiO<sub>2</sub>—MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系」スラグが形成される。そして、このスラグ中のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が炭材で還元され、溶銑に溶け込み、含Cr溶銑になる。その際、上記スラグは、温度1500～1600°Cで、溶融状態として連続的に還元が進行すると言われている。

【0014】一方、第2の炉で上記含Cr溶銑を送酸脱炭して生成するスラグは、「CaO-SiO<sub>2</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系」で、Crを30%程度含んでいる。しかしも、このスラグは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO等のスラグを低融点化させる成分を含まないので、高融点であり、脱炭精錬終了時に到達する1700°C以上の温度でも、ほぼ固体状態で存在する。また、このスラグ中のクロムの形態を調査したところ、高温で安定な「 $\alpha$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>」であった。

【0015】かかる高融点の脱炭精錬で生じたスラグの溶融還元精錬へのリサイクルは、これまで、ある程度還元された所謂「半還元クロム・ペレット」をクロム原料として利用する溶融還元精錬で実施した例はあるが、クロム鉱石を利用する溶融還元では、還元の負担が大きいため、行われていない。そこで、発明者は、クロム鉱石の使用でも還元を効率良く行える方法を発見するため、クロム鉱石の溶融還元実験を5トン試験転炉で行った。

その結果、クロムの還元率が、使用炭材の表面積に大きく依存することを知った。つまり、同一炭材であれば、よりサイズの小さいものを使用すれば、前記還元率が向上できるのである。しかしながら、現在使用している炭材を整粒し、ある粒径以下のものを用いると、炉への投入に際して、溶湯面に到達する前に集塵機に吸い込まれ、炭材の歩留りが低下するばかりでなく、かえって還元率が従来より悪化する結果となった。また、脱炭精錬で生成したスラグのリサイクルを想定し、この炭材を溶融還元前に予め試験転炉に装入して操業したところ、クロム鉱石及びリサイクルスラグを含めた全体でのクロムの還元率が著しく低下した。

【0016】そこで、発明者は、この実験結果を検討し、炭材が炉への投入時には粗粒で、投入後に細粒になつていれば、問題が解消すると考えた。そして、かかる炭材の発見に鋭意努力し、揮発分の少ない無煙炭の使用を着想した。実際に該無煙炭で溶融還元実験を行つたところ、粒径が大きいものであっても、高いクロムの還元率が得られた。この無煙炭使用実験後のスラグを肉眼で観察すると、スラグ中に細かい炭材が分散していたが、他の炭材のように、大きい塊状のままで残留しているものは見られなかった。

【0017】発明者は、この事実を、無煙炭が炉内投入後に熱崩壊して微細化したものと予想し、その確認のため、該無煙炭の熱崩壊実験を実施した。熱崩壊実験前後の該炭材の粒度分布を図2(a)及び(b)に示す。図2(a)及び(b)より、無煙炭は高温雰囲気下で熱崩壊により微細化することが明らかである。また、この現象は、コークス等の他の炭材では見られなかった。さらに、発明者は、この実験結果を基に、実際に試験転炉に投入した後の炭材の表面積と、溶融還元後のスラグ中の残留クロム量（以下、%T.Crと記す）との関係を、図3に整理した。図3から、炭材が炉内投入後に分散し、その表面積が6.0m<sup>2</sup>/t-slag以上になると、スラグ中のクロム含有量が急激に減少し、溶融還元にとって好ましいことが明らかである。また、無煙炭使用時は、粒度にかかわらず6.0m<sup>2</sup>/ton-slagが実現できることがわかる。

【0018】また、発明者は、前記溶融還元実験の結果から溶銑の脱硫率についても検討した。その結果、溶融還元後のスラグ中の(%T.Cr)が少ない程、脱硫率が大きいことがわかった。一般に、溶銑からの脱硫は、所謂「メタル/スラグのS分配比」、メタル及びスラグの温度、スラグの脱硫能（サルファイド・キャパシティ）、その系の酸素ポテンシャルの関数であり、高温にしてスラグの脱硫能を上げ、その系の酸素ポテンシャルを低くすることにより大きくなる。溶融還元精錬においては、溶湯は炭素飽和であり、十分酸素ポテンシャルが低いとみなせるので、この系の酸素ポテンシャルは、スラグの酸素ポテンシャルで代表できる。本発明では、炭

材の炉内投入後の微細化で、クロムの還元率が高く、またスラグ中の残留するクロム酸化物が少なくなるので、溶銑の脱硫率がおのずと向上したのである。

## 【0019】

【実施例】上記炭材の熱崩壊実験及び5トン転炉実験での結果を踏まえて、容量160トンの上吹転炉で、炭材を無煙炭とした本発明に係るステンレス鋼の精錬方法を実施した（実施例）。また、実施成績を検討するため、炭材に通常コークスを使用する比較実験も行っている（比較例）。

【0020】図1に実験手順の流れを示す。それは、まず、溶融還元を行う転炉にて、クロム鉱石と無煙炭、あ（最初の溶融還元）

\*るいはコークスを使用して含クロム溶銑を溶製し、次に、得られた含Cr溶銑を脱炭を行う別の転炉に移行し、そこで（重量%C）=0.10まで送酸脱炭を行なう。そして、該脱炭終了後は、直ちに出鋼して、スラグは専用のリサイクル容器へ排出し、溶融還元炉へ戻した。

【0021】実施例及び比較例のそれぞれの吹鍊条件と吹鍊後の溶湯やスラグの成分を、それぞれ表1（実施例）及び表2（比較例）に示す。

## 10 【0022】

【表1】

(溶融還元)		吹鍊条件、溶湯及びスラグの成分	温度 (°C)	還元 (ト)
脱P溶銑成分		[%C] = 4.1, [%Si] = Tr., [%Cr] = Tr., [%P] = 0.020, [%S] = 0.020	1252	151
原料		Cr鉱石 = 90 kg/t, コークス = 110 kg/t, Lime = 10 kg/t		
上吹き		酸素 : 2.8 Nm <sup>3</sup> / min/t (6孔ストレートタイプ)		
底吹き		酸素 : 0.6 Nm <sup>3</sup> / min/t (8本羽口)		
処理後成分		[%C] = 4.5, [%Si] = Tr., [%Cr] = 7.5, [%P] = 0.022, [%S] = 0.004	1555	157
		スラグ中 (%T-Cr) = 2.1		

## (脱炭吹鍊)

(脱炭)		吹鍊条件、溶湯及びスラグの成分	温度 (°C)	還元 (ト)
含Cr溶銑成分		上記溶融還元の処理後成分と同じ		
原料		FeCr = 146 kg/t, Lime = 33 kg/t	1544	157
上吹き		酸素 : 1.8 Nm <sup>3</sup> / min/t (4孔ラバールタイプ)		
底吹き		酸素 : 0.6 Nm <sup>3</sup> / min/t (8本羽口)		
処理後成分		[%C] = 0.11, [%Si] = Tr., [%Cr] = 16.0, [%P] = 0.022, [%S] = 0.0011	1691	175
		スラグ中 (%T-Cr) = 30		
発生スラグ		[%CaO] = 40, [%SiO <sub>2</sub> ] = 18, [%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] = 41, [%T-Fe] = 3.7		15.8

## (スラグのリサイクル後の溶融還元)

(溶融還元)		吹鍊条件、溶湯及びスラグの成分	温度 (°C)	還元 (ト)
脱P溶銑成分		[%C] = 4.2, [%Si] = Tr., [%Cr] = Tr., [%P] = 0.015, [%S] = 0.025	1245	148
原料		Cr鉱石 = 90 kg/t, コークス = 140 kg/t, Lime = 7.5 kg/t		
リサイクルスラグ		T-Cr = 29.6 (上記CP-2での発生スラグ)		15.8
上吹き		酸素 : 2.8 Nm <sup>3</sup> / min/t (6孔ストレートタイプ)		
底吹き		酸素 : 0.6 Nm <sup>3</sup> / min/t (8本羽口)		
処理後成分		[%C] = 4.7, [%Si] = Tr., [%Cr] = 9.8, [%P] = 0.022, [%S] = 0.019	1560	159
		スラグ中 (%T-Cr) = 5.6		

## 【0023】

【表2】

(最初の溶融還元)

吹鍊条件、溶湯及びスラグの成分		温度 (°C)	風速 (t/h)
脱P溶融還元成分	[%C] = 4.1, [%Si] = Tr., [%Cr] = Tr., [%P] = 0.020, [%S] = 0.020	1250	150
原料	Cr鉱石 = 90 kg/t, 石炭 = 115 kg/t, Lime = 6 kg/t		
上吹き	酸素: 2.8 Nm <sup>3</sup> /min/t (6孔ストレートタイプ)		
底吹き	酸素: 0.6 Nm <sup>3</sup> /min/t (8本羽口)		
処理後成分 <sup>a</sup>	[%C] = 4.5, [%Si] = Tr., [%Cr] = 8.7, [%P] = 0.022, [%S] = 0.002	1550	155
	スラグ中 (%T. Cr) = 0.2		

(脱炭吹却)

吹鍊条件、溶湯及びスラグの成分			
含カム 溶銑成分	上記溶融還元の処理後成分に同じ	1540	155
原料	FeCr = 136 kg/t, Lime = 30 kg/t		
上吹き	酸素: 1.8 Nm <sup>3</sup> /min/t (4孔ラバールタイプ)		
底吹き	酸素: 0.6 Nm <sup>3</sup> /min/t (8本羽口)		
処理後成分	[%C] = 0.1, [%Si] = Tr., [%Cr] = 15.8, [%P] = 0.022, [%S] = 0.003	1680	174
	スラグ中 (%T. Cr) = 30		
発生スラグ	[%CaO] = 38, [%SiO <sub>2</sub> ] = 18, [%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] = 39, [%T. Fe] = 3.7		13.8

(スラグのリサイクル後の溶融還元)

吹鍊条件、溶湯及びスラグの成分			
脱P溶融還元成分	[%C] = 4.2, [%Si] = Tr., [%Cr] = Tr., [%P] = 0.015, [%S] = 0.025	1240	150
原料	Cr鉱石 = 90 kg/t, 石炭 = 140 kg/t, Lime = 7.5 kg/t		
リサイクルスラグ	T. Cr = 25.8 (上記CH-2での発生スラグ)		13.8
上吹き	酸素: 2.8 Nm <sup>3</sup> /min/t (6孔ストレートタイプ)		
底吹き	酸素: 0.6 Nm <sup>3</sup> /min/t (8本羽口)		
処理後成分	[%C] = 4.5, [%Si] = Tr., [%Cr] = 10.3, [%P] = 0.022, [%S] = 0.002	1550	159
	スラグ中 (%T. Cr) = 0.2		

【0024】表1及び表2から、溶融還元炉へのリサイクル・スラグは、本発明を採用した場合、トータル・Crが0.2重量%と低くなるが、比較例では、5.6重量%と高いことが明らかである。これは、溶融還元炉におけるクロム鉱石やリサイクル・スラグの還元が従来例よりも促進されたことを示唆している。また、溶融還元後の溶鋼中 [S] は、(実施例)の方が(比較例)よりも低く、脱硫が促進されている。これは、還元反応である脱硫反応が還元剤の炭材(無煙炭)により促進されたためである。このように、スラグ・リサイクルを実施しても、溶融還元炉で十分脱硫が可能となり、脱炭炉での還元工程を省略するメリットを十分に享受できる。

## 【0025】

【発明の効果】以上述べたように、本発明により、スラグ・リサイクルを行う2炉方式によるステンレス鋼の精錬において、クロム鉱石、クロム・ペレット等のクロム

原料及びリサイクル・スラグの還元反応、並びに溶銑の脱炭反応が、従来より促進され、高効率、高クロム歩留りで実現できるようになる。

【0026】その結果、クロム鉱石のような安価なクロム原料の使用、脱炭炉で使用していたFeSiO<sub>2</sub>、Alなどの高価な還元剤が安価な炭素系還元剤への置換が可能となり、ステンレス鋼製造において大幅なコストの低減、及び生産性の向上が期待できる。

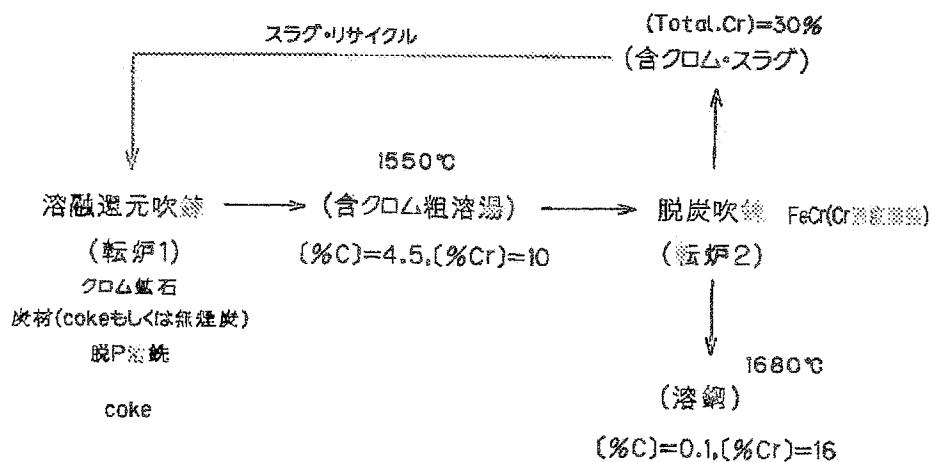
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る「ステンレス鋼の精錬方法」の流れ図である。

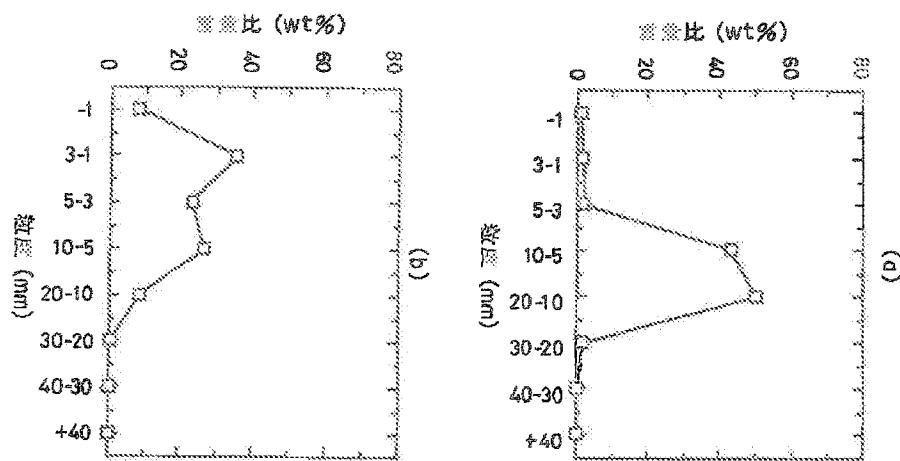
【図2】無煙炭の熱崩壊による粒度変化を示す図であり、(a)は熱負荷前、(b)は熱負荷後の粒度分布である。

【図3】溶融還元直後のスラグ中トータル・クロム量と炭材表面積比との関係を示す図である。

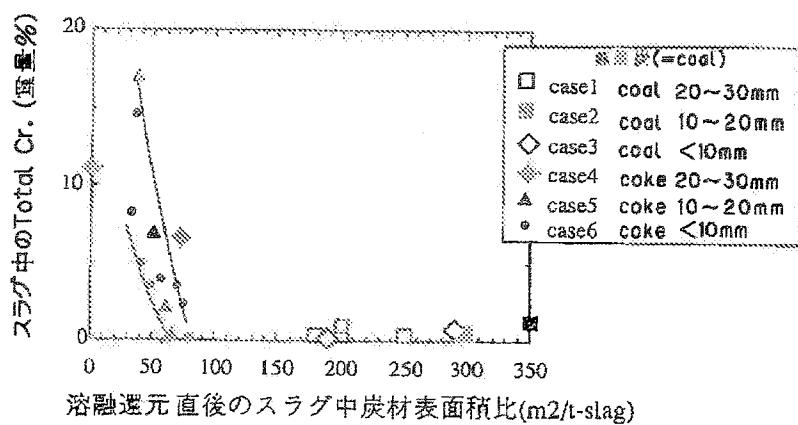
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(72) 発明者 別所 永康  
千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式  
会社技術研究所内  
(72) 発明者 岸本 康夫  
千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式  
会社千葉製鉄所内

(72) 発明者 北野 嘉久  
千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式  
会社千葉製鉄所内  
(72) 発明者 西川 廣  
千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式  
会社千葉製鉄所内  
(72) 発明者 寺島 知道  
千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式  
会社千葉製鉄所内